

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-003133

(43)Date of publication of application : 08.01.1990

(51)Int.Cl. G11B 11/10
G11B 7/24
// B32B 27/16
C09D 4/00

(21)Application number : 01-059811 (71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 14.03.1989 (72)Inventor : HASHIMOTO EIICHI
CHIBA KIYOSHI
SATO TETSUO

(30)Priority

Priority number : 63 58363 Priority date : 14.03.1988 Priority country : JP

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the deterioration of an optical recording layer even in high-temp. and high-humidity atmosphere by forming an org. protective layer consisting of a specific UV curing type resin as a protective layer to be laminated together with the recording layer on a transparent plastic substrate.

CONSTITUTION: Sufficient moistureproofness is obtd. and the deterioration of the recording layer by moisture and oxygen permeation before curing is prevented as well if the org. protective layer having at least 150mol.wt. per acryloyl group of a crosslinkable oligomer, ≥ 15 wt.% content of the tri- or higher functional acrylate or methacrylate, and $\geq 50^{\circ}$ C softening point after curing is formed of the UV curing type resin essentially consisting of the crosslinkable oligomer, the multifunctional acrylate or methacrylate, and photopolymn. initiator as the protective layer covering the recording layer on the transparent plastic substrate. The optical recording medium which is enhanced in the heat resistance and moisture resistance is obtd. by such constitution, by which the deterioration of the optical recording layer is prevented even in the high-temp. and high-humidity environment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平2-3133

⑬ Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号
 G 11 B 11/10 A 7426-5D
 // B 32 B 7/24 B 8120-5D
 C 09 D 27/16 6762-4F
 P D V 7038-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)1月8日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全16頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 平1-59811

⑰ 出 願 平1(1989)3月14日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)3月14日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-58363

㉑ 発 明 者 橋 本 鉄 一 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社薄膜材料研究所内

㉒ 発 明 者 千 葉 深 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社薄膜材料研究所内

㉓ 発 明 者 佐 藤 哲 生 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社薄膜材料研究所内

㉔ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

㉕ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

明 糸 田 書

1. 発明の名称

光 記 録 媒 体

2. 特許請求の範囲

1. 透明プラスチック基板上に、少なくとも光記録層及び保護層を積層した光記録媒体において、前記保護層を

(A) 架橋性オリゴマー

(B) 多官能のアクリル酸エステル及び／またはメタアクリル酸エステル

(C) 光重合開始剤

から主として成る紫外線硬化型樹脂であり、

(1) 前記架橋性オリゴマーのアクリロイル基当りの分子量が少なくとも150であり、

(2) 3官能以上のアクリル酸エステル及び／またはメタアクリル酸エステルの含有量が少なくとも15wt%であり、

(3) 硬化後の膜の軟化点が50℃以上

である有機保護層となしたことを特徴とする光

記録媒体。

2. 前記有機保護層を、前記透明プラスチック基板の記録層と反対側に形成した請求項第1項記載の光記録媒体。

3. 前記紫外線硬化型樹脂の酸価が1.5以下である請求項第1項記載の光記録媒体。

4. 前記光記録層が光磁気記録層であり、光記録層と基板との間に誘電体層を有する請求項第1項～第3項記載のいずれかの光記録媒体。

5. 前記光記録層と基板との間に誘電体層を、前記光記録層と前記有機物保護層との間に無機物保護層を設けた請求項第1項～第4項記載のいずれかの光記録媒体。

6. 前記光記録媒体が、2枚の透明プラスチック基板からなり、少くともその一方に、記録層を積層し、かつ記録層が内側になるようにした貼合せ構造である請求項第1項～第5項記載のいずれかの光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光記録媒体、特に耐熱性に優れた有機物保護層を設けた光記録媒体に関する。

(従来の技術)

近年、大容量メモリーの1つとして光ディスクの商品化、開発が活発である。その中でも書き換え可能な光記録媒体として光磁気ディスクの実用化研究が精力的に行われている。

最近の光磁気ディスクの代表的構成として次のものを挙げることができる。即ち、透明プラスチック基板としてポリカーボネート、光磁気記録層にTbFeCo膜を用い、プラスチック基板と光磁気記録層の間の誘電体層及び光磁気記録層の保護膜としてZnSを用いた媒体である。このように、光磁気記録膜は両面もしくは片面から誘電体により保護された構造になっている。これにより、光磁気記録膜が大気にさらされている場合に比べ光磁気記録膜の寿命は大幅に長くなり、現在の技術レベルでは5～6年と考えられる。

(本発明が解決しようとする問題点)

しかし、実用化のためには少なくとも10年を保

証する必要があると言われており、現在の技術では実用化には不充分である。

前述の代表的構成の光磁気記録媒体を60℃、90%RHの加速劣化試験にかけたところ、約50時間で記録膜にピンホールが発生し、C/N及びBER(ビットエラーレート)の低下が認められた。

又、光磁気記録膜が大気に接したまま保存されると、大気中の酸素や水により選択的に腐蝕あるいは酸化されてしまい、情報の記録、再生が不可能となる。

そこで、一般には、前記光磁気記録膜の表面に保護層を設けた構成を有するものが多く研究されている。

従来、このような防湿性の保護層としては、AlN、SiO₂等の無機物の真空蒸着膜等を設ける試みもなされている。

しかし、これらの方法によっては、均一で一様におおわれた製膜が難しく、防湿性が充分な保護層は得られない。そのため、光磁気記録媒体の光磁気記録層の経時劣化の改善は充分ではない。

また、常温硬化性の樹脂の塗膜保護層でも、充分な防湿性は得られず、硬化までに水分、酸素の透過等の影響があり、これが劣化をうながす。

(発明の目的)

本発明の目的は、高温多湿雰囲気中においても光記録層の劣化が防止され、耐熱性及び防湿性の優れた光記録媒体を提供することにある。

(発明の構成)

本発明は、透明プラスチック基板上に、光記録層及び保護層を積層した光記録媒体において、前記保護層を

(A) 架橋性オリゴマー

(B) 多官能のアクリル酸エステル及び／またはメタアクリル酸エステル

(C) 光重合開始剤

から主として成る紫外線硬化型樹脂であり、

(1) 前記架橋性オリゴマーのアクリロイル基当りの分子量が少なくとも150であり、

(2) 3官能以上のアクリル酸エステル及び／またはメタアクリル酸エステルの含有量が少なくと

も15wt%であり、

(3) 硬化後の膜の軟化点が50℃以上

である有機保護層となしたことを特徴とする光記録媒体であり、また、前記有機保護層を、前記透明プラスチック基板の記録層と反対側に形成したことを特徴とする光記録媒体である。

本発明で用いる架橋性オリゴマーは、分子中に少なくとも1つのエチレン性不飽和結合、具体的にはアクリロイル基(又は“アクロイル基”とも言われる)を有する付加重合可能な化合物をいう。

本発明においては、紫外線硬化型樹脂中、架橋性オリゴマーのアクリロイル基当りの分子量は少なくとも150であり、好ましくは350以上であり、特に好ましくは1,000以上である。

ここで、アクリロイル基当りの分子量が150より小さい場合、紫外線照射による架橋膜の物性は伸びが小さく脆いものとなる。その結果、記録膜との接着力は弱くなり、更に湿熱雰囲気下での低下が著しく実用に適さない。架橋膜の韌性(タフネス)及び硬化時の体積収縮という点から見て、

架橋性オリゴマーのアクリロイル基当りの分子量は大きい方がより望ましい。紫外線照射による硬化収縮に起因する媒体歪（記録膜の浮き上がりや媒体の反り等）を極力なくするためには、架橋性オリゴマーのアクリロイル基当りの分子量は 350 以上が好ましく、更に1,000 以上がより好ましいと言える。

本発明で用いる架橋性オリゴマーである付加重合可能なエチレン性不飽和化合物の代表的なものとして、次のアクリレート及び／又はメタアクリレート（以下“(メタ)アクリレート”と略称する場合がある）化合物を例示することができる。

ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレート等である。これらの具体例として、さらに次のものを挙げる事ができる。

ポリブチレンアジバートジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、ポリア

ロビレングリコールジアクリレート、(ポリエステルグリコールとイソシアナートから成る)ポリウレタンのジアクリレート、スピログリコールウレタンジアクリレート、ビスフェノールA型エポキシアクリレート、ビスフェノールF型エポキシメタアクリレート、フェノールノボラック型エポキシアクリレート、クレゾールノボラック型エポキシメタアクリレート、ポリジメチルシロキサンジメタアクリレート等。

これらのアクリレート類は実用性に富む化合物として有用であるが、これら以外に不飽和ポリエステル、ダップ樹脂の如きアリル樹脂、スチレン共重合体の如きビニル樹脂、あるいは、側鎖に活性基を有するポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド等の如き樹脂をアクリル酸エステル変性したものも充分に使用できる。

本発明において、上記付加重合可能なエチレン性不飽和化合物からなる架橋性オリゴマーは少くとも15重量%、好ましくは25重量%以上用いるこ

とが望ましく、1種類でもよいし、2種以上を併用してもよい。

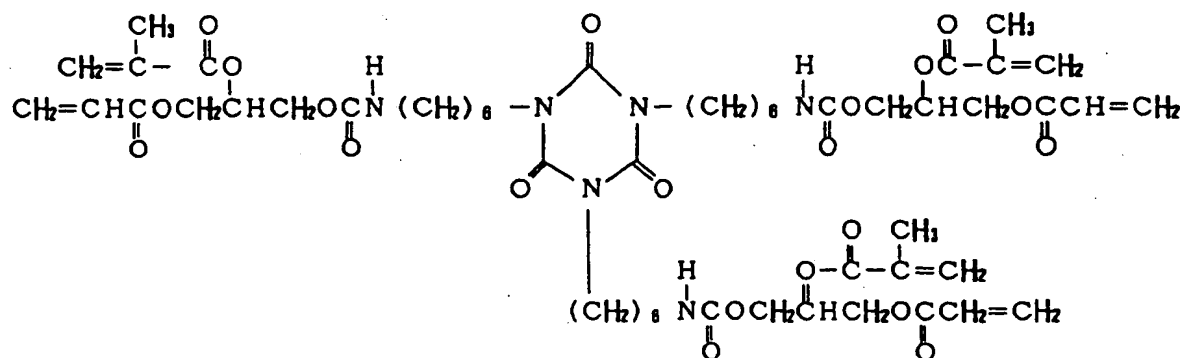
本発明で用いる3官能以上の(メタ)アクリル酸エステルの含有量は少なくとも15重量%である。好ましくは20重量%であり、特に好ましくは25重量%である。

3官能以上の(メタ)アクリル酸エステルが15重量%より少ない場合、紫外線により硬化した膜の架橋度が不足し、接着強力などの初期物性の低下のみならず湿熱雰囲気下における接着力の低下が著しく実用的でない。

本発明で用いる3官能以上の(メタ)アクリル酸エステルの代表的なものとして次のものを挙げる事ができる。

トリメチロールアロバントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート(以上3官能)、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレンジイソシアートとグリセリン付加物のジアクリレート・ジメタアクリレート(以上4官能)、ジベン

タエリスリトールヘキサアクリレート、及び次頁の式(A)で示されるトリアクリレート・トリメタアクリレート(以上6官能)等である。



.....(A)

実際に使用する紫外線硬化型樹脂には上記の3官能以上の(メタ)アクリレートの外に2官能(メタ)アクリレートあるいは単官能(メタ)アクリレートを併用することが可能であり、粘度調節及び硬化後の物性最適化の点から各種のアクリル酸エステルを選ぶことができる。

2官能(メタ)アクリル酸エステルの代表的なものとして次のものを挙げるができる。なお、下記名称は各メーカーの商品名である。

新中村化学工業株式会社製(メタ)アクリル酸エステル中、NKエステルA-HD、NKエステルA-NPGの如きジアクリレート類、NKエステル1G、NKエステル2G、NKエステル9PGの如きジメタクリレート類、日本化薬株式会社製アクリル酸エステル中、KAYARAD HDDA、KAYARAD TPGDAの如きジアクリレート類等である。

単官能(メタ)アクリル酸エステルの代表的なものとして次のものを挙げるができる。なお下記名称は各メーカーの商品名である。

2-ヒドロキシエチルアクリレート、東亜合成

化学工業株式会社製アクリル酸エステル中、アロニックスM-101、アロニックスM-111、アロニックスM-152、あるいは三菱レイヨン株式会社製アクリル酸エステルM、同E、同CH、同HO、同THF等の如き単官能(メタ)アクリル酸エステルである。

上記(メタ)アクリル酸エステル以外に、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル化合物、あるいはスチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、塩化ビニル等のビニル化合物、さらには塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のビニリデン化合物を用いることも可能である。

紫外線照射により得られた本発明の硬化膜の軟化点は50℃以上でなければならない。好ましくは80℃以上であり、特に好ましくは115℃以上である。

ここで用いる「軟化点」の定義は次の通りである。「ダイナミック熱機械分析装置(米国、Du Pont社製DMA 982型)により測定したヤング率損失E'の極大値を与える温度」を架橋により硬化

した膜の軟化点とする。

硬化膜の軟化点が50℃より低い場合、硬化膜の耐熱性が不足し、湿熱雰囲気下における接着力の低下が著しく好ましくない。

更に、レーザー照射時の瞬間的昇温も繰返されることにより硬化膜の疲労を促進し経時劣化を助長することになるので軟化点は50℃より高いことが望ましく、好ましくは80℃以上、特に115℃以上であれば極めて優れた耐熱性を有することになる。

一般に、高分子物質の耐熱性指標としてガラス転移点(T_g)が多く用いられる。

しかし、架橋高分子の場合、セグメント運動単位がかなり大きな分布を有すると考えられ、このため試料高分子の温度変化に伴う熱的状态の変化(熱膨脹係数等)は明瞭でないことが多く、通常の鎖状高分子等で観測される明確な T_g を得ることが難しい。このため、試料高分子の粘弾性の比率 $\tan \delta$ (ヤング率に対するヤング率損失の比率)を T_g と見なす例も見受けられるが、普通 $\tan \delta$ は

物に増感剤としてDarocur 1173 (Merck 社)

(1.0wt%)を添加し、上記の方法に従って紫外線照射により硬化膜を得た。ダイナミック熱機械分析装置(米国、Du Pont 社、DMA 982 型)により測定した該硬化膜のヤング率損失(E'')は115℃に極大点を有し、これを該硬化膜の軟化点と見做した。

一方、市販の紫外線硬化型樹脂である大日本インキ化学工業株式会社「SD-17」について同様な硬化膜を得、ヤング率損失(E'')を測定したところ室温以上で極大点を示さず、ここでいう軟化点が室温以下であり耐熱性の低い結果を示した。

また、本発明において、Ti, Dy, Nd等の希土類金属を含む光磁気記録膜等の如く酸化し易い記録膜に使用する場合、特にこの記録膜等に直接接して用いる場合、その酸化劣化の防止という面から前記紫外線硬化型樹脂は、その酸価が1.5以下であることが好ましい。更に好ましくは0.9以下、特に好ましくは0.5以下である。酸価が1.5より大きい場合、記録膜が酸化劣化(腐蝕)され易く、

T_g より高く、さらに測定周波数が高い程 $\tan \delta$ は高温側にずれるため好ましい方法とは言えない。

上記の点に留意して、本発明者らは架橋高分子の耐熱性の指標として、先に定義した硬化膜の軟化点(試料高分子のヤング率損失 E'' の極大値を与える温度)を用いた。

本発明でいう軟化点を求める硬化膜は次のようにして作成した。

清浄なガラス板上に測定する紫外線硬化樹脂組成液を置き、スプレーにより硬化後の膜厚が0.1~0.5 mmとなるようにしてドクターナイフで均一に塗布した。次いでガラス板ごと樹脂の上部から高圧水銀灯(80 w/cm)により紫外線照射して硬化膜を得た。膜厚により照射時間を加減し、充分架橋し物性的に満足しうる硬化膜を得、軟化点を測定した。

次に具体例を挙げる。ビスフェノールA型エポキシアクリレート(50wt%)、トリメチロールプロパントリアクリレート(30wt%)及びネオペンチルグリコールジアクリレート(20wt%)からなる組成

例えば前述の光磁気記録膜の場合湿熱雰囲気下に保つと、最初記録膜にピンホールが発生し、次第に増加し、次いで記録膜は透明化し、最後に記録膜自体が消失してしまう。なお、本発明で用いる「酸価」は、試料1gを中和するのに必要な水酸化カリウム(KOH)のミリグラム数で表わす。

この酸価は、硬化前の液状樹脂については、以下の手順で測定する。

- (7) 試料を必要量を精密にはかり取る。
- (4) 滴定容器に移し、二酸化炭素を除いたガス(例えば N_2)を容器中へ流し込む。
- (7) 溶媒(通常、エタノール-水等容混合物を用いる。試料によりエチレングリコールメチルエーテル又はジオキサン等の溶媒を用いる)の適当量を加え、かきまぜながら加温して試料を溶解する。
- (E) 指示薬としてフェノールフタレイン(またはチモールフタレイン)及び必要に応じて予め煮沸して中性にした水を加える。
- (a) N/100 水酸化カリウム(KOH)を用いて

滴定する。

(滴定には、0.02mlまで目盛りされたマイクロビュレットを用いる)

(カ) 酸価 (Acid Value) は次式により計算する。

$$\text{酸価} = \frac{V \times N \times 56.108 \times 10^3}{W}$$

ここで、W：試料の重量 [mg]

V：使用した水酸化カリウムの液量 [ml]

N：水酸化カリウム液の規定度

又硬化後の硬化樹脂については、下記手順で試料を調整後、液状樹脂の手順(イ)～(カ)と同じようにして測定する。

(7) 試料となるべき硬化樹脂を十分に粉砕する。

(4) 粉砕した試料の必要量を精密にはかり取る。

(7) 滴定容器に移し、二酸化炭素を除いたガス

(例えばN₂)を容器中へ流し込み充分置換する。

(イ) 溶媒(通常、エタノール-水等容混合物を用いる。試料によりエチレングリコールメチルエ

チル化合物)、イオン交換、あるいは清浄な水(または水-溶媒混合液)による洗浄が必要であり、これらを組合せるか、有効な方法を繰返すことが重要である。

本発明で用いる光重合開始剤は、アセトフェノンやベンゾフェノン及びこれらの各種誘導体が主であり、これらの具体例としては次のものを挙げることができる。

Darocor 1116, Darocur 1173 (以上Merck社)、Vicar 55 (Stauffer社)、Irgacure 651, Irgacure 184, Irgacure 907 (以上Ciba-Geigy社)等である。

さらに、ベンゾインエチルエーテルの如きベンゾインエーテル系の光重合開始剤を使用することも可能である。

これらは、一種のみ使用することも、また2種以上併用することもできる。

これら光重合開始剤の使用量は、紫外線硬化樹脂組成物100部に対し、少なくとも0.3重量%、好ましくは1.0重量%以上、特に好ましくは2.0重

量%以上用いる)の適当量を加え、還流冷却器(reflux condenser)を付けて、少くとも60分間還流する。

なお、本発明において紫外線硬化型樹脂は、光記録媒体においては紫外線により硬化した硬化樹脂を、製法においては硬化前の液状樹脂を意味する。

ところで、本発明における紫外線により硬化しうる樹脂または紫外線照射により硬化した樹脂が示す酸性の度合い(酸価が1つの指標である)は、樹脂中に含まれる遊離酸に依存している。即ち、アクリル酸エステルまたはメタアクリル酸エステル中に含まれる未反応のアクリル酸またはメタアクリル酸に代表されるカルボン酸、エステル反応触媒として一般に用いられる硫酸等の無機酸、更に製造工程上混入してくる痕跡の酸性物質(CO₂等)が主である。

これらを除くためには、酸性物質を中和し、汜過を繰返すことが常道であるが、本発明が目指す低い酸価を達成するためには、さらに蒸留(低分

量%以上用いる。

以上の本発明を、以下光磁気記録媒体を例に説明するが、本発明は光磁気記録媒体に限定されるものではなく、光磁気記録層と同様の劣化を伴う光記録層を用いる光記録媒体に広く適用できるものであることは、その趣旨から明らかである。

第1図、第2図、第3図及び第4図は本発明による光磁気記録媒体の代表例の積層構成の説明図である。

第1図は、基本構成例であり、透明プラスチック基板1に設けた防湿等の保護を兼ねた誘導体層2及び光記録層3の上に本発明の有機物保護層4を形成させた記録媒体の例である。

第2図は、本発明における後述の実施例の構成図であり、透明プラスチック基板1に誘電体層2、光記録層3及び誘電体層等からなる無機物保護層5をこの順に積層させた上に本発明の有機物保護層4を形成した記録媒体の例である。

第3図は、第2図において透明プラスチック基板1の光記録層3と反対側に本発明による有機保

保護膜6を形成させた光記録媒体の例である。

第4図は、第3図に示した光記録媒体の2枚を記録層3が内側になるように接着層7により全面で貼り合わせて貼合せ構造とした両面記録膜媒体の例である。ここで、接着層7には公知の市販のホットメルト型接着剤、熱硬化型接着剤あるいは嫌気性接着剤等が適用される。

第3図、第4図の如く、透明プラスチック基板の記録層3と反対側に保護層6を設ける目的は、プラスチック基板表面の耐擦傷性並びに基板側からの透湿防止にある。

光ディスク基板1に多く用いられるポリカーボネート等のプラスチック基板は、ガラス基板に比較し表面硬度の点で劣るものが多く、取扱い過程で擦傷を発生させ易く実用上問題である。

また、ポリカーボネートなどプラスチック基板の多くは、ガラス基板に比較し、透湿性（吸水性）が大きい。従って、光記録媒体の記録膜上に設けた無機保護膜あるいは有機保護膜により記録膜側からの湿気（水分）の侵入を防ぐことが行なわれ

射装置により照射し、硬化接着させることができる。

上述の光磁気記録媒体は、有機物保護層を除いてその構成は特に限定されず、公知の構成がそのまま適用できる。例えば透明基板としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等の透明プラスチック基板から、誘電体層としては ZnS 、 SiO_2 、 AlN 、 Si_3N_4 、 IO_2 、 O_3 等から、光磁気記録層としては、 $TbFeCo$ 、 $TbFeGd$ 等の $TbFe$ 系の合金、あるいは $NdFeCo$ 等の $NdFe$ 系合金、さらには $NdDyFeCo$ 合金等からなるものが挙げられる。中でも光磁気記録層が耐湿性に乏しい例示の $FeTbCo$ 及び $NdDyFeCo$ 合金等に効果が大きい。

また、反射層あるいは酸化防止の無機物保護層として、 Ti あるいは Al 等の金属層を介在させることもできる。

これら誘電体層、光磁気記録層、金属層等は、常法例えばスパッタリング法等の物理蒸着法によって形成される。

以下に本発明による上述の光磁気記録媒体の実

ている。

ところが、プラスチック基板の記録膜と反対側からの湿気（水分）の侵入により、光磁気膜等の酸化劣化し易い光記録膜が腐蝕し、これが高温多湿雰囲気下における光記録媒体の長期耐久性を低下させる原因となっている。

これに対して、第3図、第4図の如く、本発明の紫外線硬化型樹脂からなる有機保護層6を記録層3と反対側の透明プラスチック基板1の面に形成させることにより、該基板面の硬度が向上する上に、架橋による緻密な紫外線硬化型樹脂被膜により湿気（水分）の基板内への侵入を防止し、記録層3の劣化を防ぐことが可能である。

以上の本発明の有機物保護層4、6は、スパッタリング等により得られた光記録層3、または無機物保護層5あるいはプラスチック基板1の上にスピンコートあるいはロールコート等により塗布して形成するのが普通である。塗布厚みは、1～500 μm 、好ましくは2～300 μm 、特に好ましくは5～100 μm である。次いで通常の紫外線照

射例を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によっていささかの限定を受けるものではない。

実施例1～3、比較例1、2

第2図に示す積層構成の光磁気記録媒体を以下のようにして作成した。なお、第2図において、1は透明プラスチック基板、2は誘電体層、3は光磁気記録層、5は無機物保護層、4は有機保護層である。

すなわち、直径130mm、厚さ1.2mmの円板で1.6 μm ピッチのグループを有するポリカーボネート樹脂(PC)からなる基板1をターゲット3個装着可能な高周波マグネトロンスパッタ装置（日電アネルバ製）の真空槽内に固定し、 4×10^{-7} Torr以下になるまで排気する。なお、膜形成において基板1は水冷し、15rpmで回転させた。

次に、Arガスを真空槽内へ導入し、圧力 5.3×10^{-3} TorrになるようにArガスの流量を調整し、直径100mm、厚さ5mmの ZnS 円盤をターゲットとし、

放電電力100W、放電周波数13.56 MHz で高周波スパッタリングを行ない、誘電体層2としてZnS膜を750 Å堆積した。

次いで記録層3としてTb₂₅Fe₆₀Co₁₅合金(添数字は組成(原子%)を示す)に変え、Arガスを真空槽内に導入し上述と同様の放電条件でTbFeCo合金膜800 Å堆積した。更に、無機保護層5として、ターゲットをAlNに変え、Arガス及びN₂ガスを真空槽内に導入し、N₂ガス分圧10容量%、全ガス圧1×10⁻²Torr、放電電力67Wの放電条件でAlN膜を500 Å堆積した。

第2表に示した架橋性オリゴマー及び多官能アクリレートを含有する紫外線硬化型樹脂による本発明の有機物保護層4をスピンコーターにより約10μmの厚さに均一に塗布した。

次いで塗布した有機物保護層4の側から80W/cmの高圧水銀灯により紫外線を照射し樹脂を硬化させることにより接着させ側面被覆の第2図に示す記録媒体を得た。得られた各媒体について60℃、90%RHの雰囲気下で加速劣化試験を行なった。

一方、前述のように、第2表に記した組成の紫外線硬化型樹脂をガラス板上に塗布し、紫外線照射により硬化膜を得、ダイナミック熱機会分析装置(DMA 982型)により各々硬化膜の軟化点を測定した。また前述した方法によりその酸価を測定した。

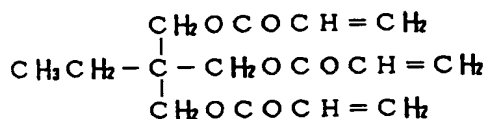
これらの結果は第2表に示した。なお、第2表において光重合開始剤の添加量単位のPHR(Parts per Hundred Resin)は樹脂100重量部に対する添加重量部のことである。

第2表に示した架橋性オリゴマーの化学構造式、(メタ)アクリル酸エステル及び光重合開始剤の略号は各々次の通りである。

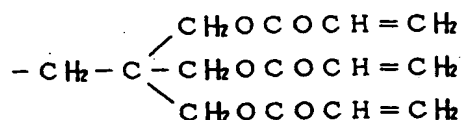
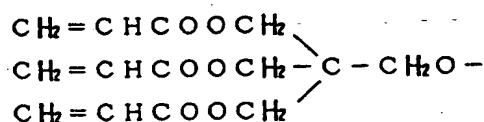
架橋性オリゴマーの化学構造式は29頁の第1表の通りである。

3官能以上の(メタ)アクリレート

TMPTA:トリメチロールプロパントリアクリレート

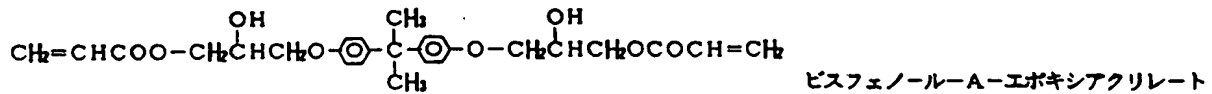


DPEHA:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

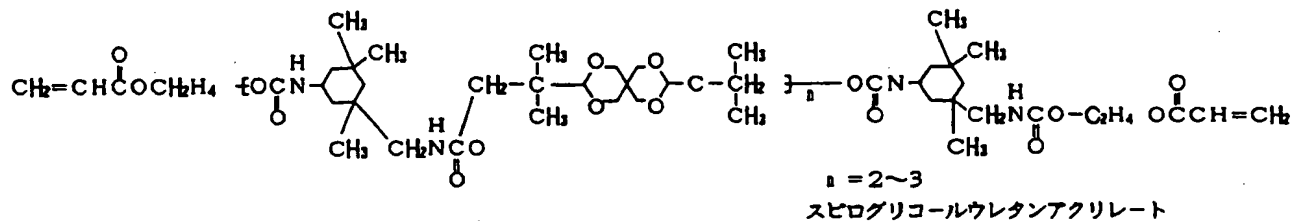


第1表・架橋性オリゴマーの化学構造式

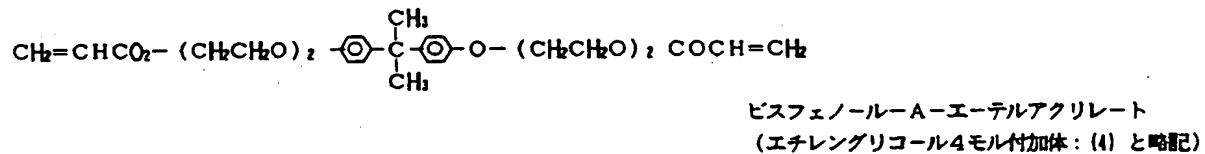
実施例1



実施例2



実施例3

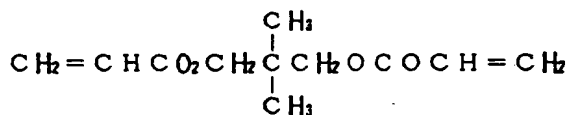


比較例1

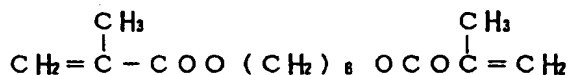


他(メタ)アクリレート

NPG-DA：ネオペンチルグリコールジアクリレート



HD-DM：1,6-ヘキサジオールジメタクリレート



光重合開始剤

D：ダロキュア1173(メルク社製)

E：ダロキュア1116(メルク社製)

V：バイキュア55(ストウファ・ケミカル社製)

B：ベンゾフェノン(和光純薬社製)

本発明の実施例1~3は、比較例1, 2に比較して、紫外線硬化膜の軟化点がいずれも50℃より

高く、記録媒体の湿熱雰囲気下での耐久性結果も極めて良好である。即ち、60℃, 90%RH, 1000hr経過後も媒体の反り発生はなく、媒体の記録膜にもピンホール、孔食の如き劣化は認められない。

一方、比較例1は、架橋性オリゴマーのアクロイル基当りの分子量が107と小さく、硬化膜の軟化点が20℃より低いため、記録媒体の湿熱劣化テストにより、媒体反りが大きい上、記録膜は著しい酸化劣化を受け使用に耐えない。

実施例における上述の耐久性向上には、硬化膜の酸化が1.5以下と低い点も寄与しているものと考えられる。

第2表 実施例1～3及び比較例1, 2

No.	架橋性オリゴマー			3官能以上の(メ タ) アクリレート		他(メタ) アクリレート		光重合 開始剤 (PHR)	酸 価 (KOH mg/g)	評 価		
	化 合 物	770nm 基当り の分子量	(wt%)	化合物	(wt%)	化合物	(wt%)			硬化膜 の 軟化点 (℃)	貼合せ媒体の耐久性 60℃, 90%RH, 1000hr	
											媒体の反り	記録膜の状態
実施例1	ビスフェノール -A-エポキシ アクリレート	242	50	TMPTA	30	NPG-DA	20	D3.0	0.8	115	なし ○	劣化なし ○
" 2	スピログリコ ルウレタンア クリレート	1,016	30	TMPTA	40	NPG-DA	30	E3.0	0.6	131	なし ○	" ○
" 3	ビスフェノール -A-エーテル アクリレート(4)	256	50	DPEHA	35	NPG-DA	15	D2.5 V0.5	0.3	83	なし ○	" ○
比較例1	ジエチレングリ コールジアクリ レート	107	40	TMPTA	40	NPG-DA	20	B2.0 V2.0	2.5	<20	大 ×	劣化 ×
比較例2	(有機物保護膜4なし)								-	-	-	劣化大 ×

実施例4～6, 比較例3

実施例1～3と同様に、マグネトロンスパッタリング装置を用い、TbFeCo合金ターゲット、 In_2O_3 ターゲット及びTiターゲットにより、ポリカーボネートよりなる透明プラスチック基板1上に In_2O_3 (650 Å) からなる誘電体層2、TbFeCo (500 Å) からなる光磁気記録層3及びTi (550 Å) からなる反射層を兼ねた無機物保護層5の順に膜を形成させた。

第4表に示した架橋性オリゴマー及び多官能アクリレートを含有する紫外線硬化型樹脂による本発明の有機物保護層4を、実施例1～3と同様に形成し、次いで紫外線照射により、第2図に示す構造の記録媒体を得た。得られた各媒体について60℃、90%RHの雰囲気下で加速劣化試験を行なった。

また、第4表に示した組成の紫外線硬化型樹脂につき硬化膜の軟化点及び酸価も測定した。

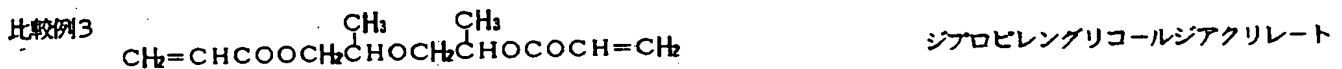
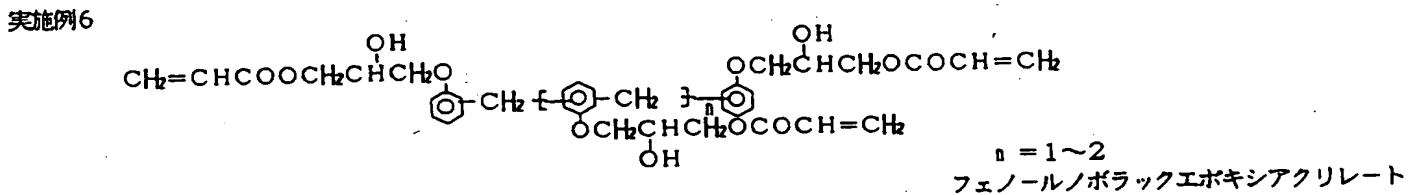
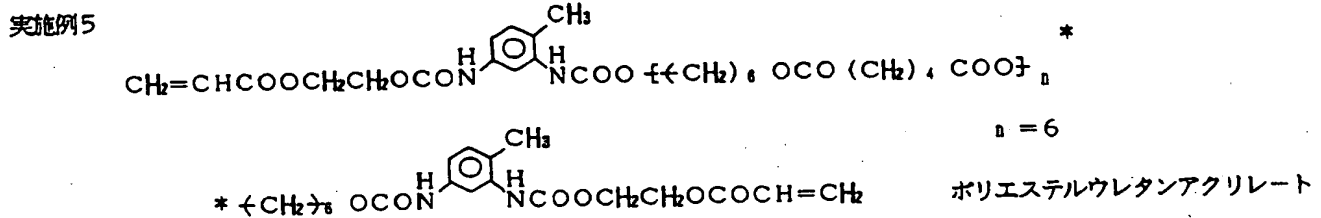
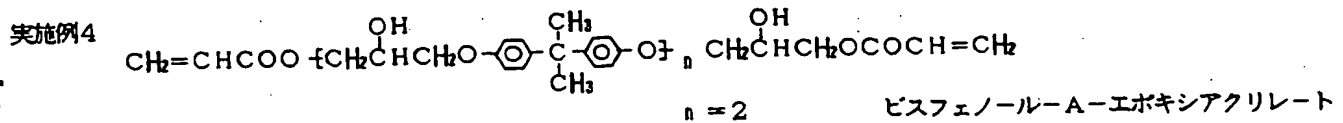
これらの結果は第4表に示した。

第4表に示した架橋性オリゴマーの化学構造式、

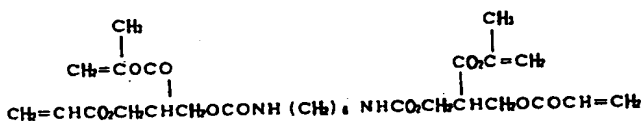
及び(メタ)アクリル酸エステルの略号は各々次の通りである。その他略号は第1表と同じである。

架橋性オリゴマーの化学構造式は次頁の第3表の通りである。

第3表・架橋性オリゴマーの化学構造式



・3官能以上の(メタ)アクリレート
 $u = 4$ HA: ウレタンジメタクリレート-ジアクリレート



硬化膜の軟化点が20℃以下と低いため60℃、90%RH雰囲気下での耐久性試験では記録膜の劣化を示した。

なお、実施例の耐久性向上には、紫外線硬化膜の酸価が1.5以下と低い点も寄与していると考えられる。

(他アクリレート及び光重合開始剤の略号は実施例1～3と同じ。)

本発明の実施例4～6は、比較例3に比較して、紫外線硬化膜の軟化点がいずれも50℃より高く、記録媒体の湿熱雰囲気下での耐久性試験は優れた結果である。

即ち、60℃、90%RH、1000hr経過後も記録膜の劣化は発生しなかった。

一方、比較例3は、架橋性オリゴマーのアクリロイル基当りの分子量が121と小さいため、紫外線硬化後に硬化膜の収縮に起因すると考えられる媒体の反りが大きく実用上問題である。さらに、

第4表 実施例4～6及び比較例3

No.	架橋性オリゴマー			3官能以上の(メ タ) アクリレート		他(メタ) アクリレート		光重合 開始剤 (PHR)	酸 価 (KOH mg/g)	評 価			
	化 合 物	770nm 基当り の分子量	(wt%)	化合物 (wt%)	化合物 (wt%)	硬化膜 の 軟化点 (℃)	UV 照射後 の反り			C/N (dB)			
										初期値	60℃ 90%RH 1000hr		
実施例4	ビスフェノール -A-エポキシ アクリレート	384	50	TMPTA	35	NPG-DA	25	D2.5 B0.5	0.5	128	なし ○	51	50.5
" 5	スピログリコ ルウレタンア クリレート	1,025	25	v-4HA TMPTA	40 15	NPG-DA	20	E3.0	1.0	61	なし ○	50	49
" 6	フェノールノボ ラックエポキシ アクリレート	237	38	TMPTA	42	NPG-DA	20	D3.0	0.08	81	なし ○	52	51
比較例3	ジアロピレン リコルジア クリレート	121	40	TMPTA	45	エチレングリ コールジメタ クリレート	15	B0.5 V2.5	2.0	<20	大 ×	52	44

実施例7、8、比較例4、5

実施例4～6と同様にして、下記構成の光磁気記録媒体を作成した。

PC / I₀₂ O₃ (700 Å) / TbFeCo (900 Å)

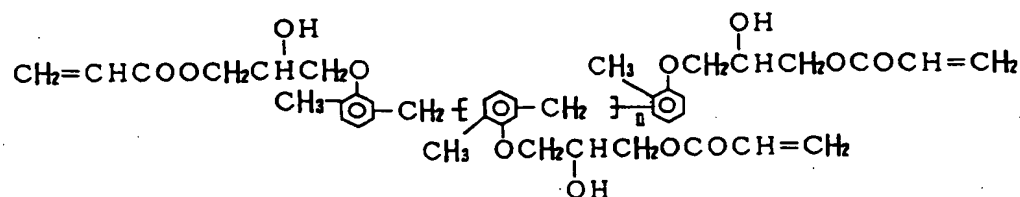
第6表に示した架橋性オリゴマー及び単官能アクリレートを含有する紫外線硬化樹脂を、実施例1～3と同様にしてスピンコーターにより、光磁気記録膜3の上に約15μmの厚さに塗布し、次いで紫外線照射により硬化させて、第1図に示す積層構成の光磁気記録媒体を得た。

得られた媒体について、60℃、90%RHの雰囲気下で加速劣化試験を行なった。また、第6表に示した組成の紫外線硬化樹脂につき硬化膜の軟化点及び酸化も測定した。

これらの結果は第6表に示した。

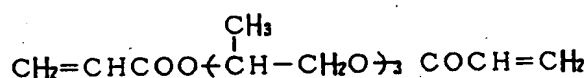
第6表の架橋性オリゴマーの化学構造式は次頁の第5表に示す通りである。

第5表 架橋性オリゴマーの、(メタ)アクリレート化学構造式
(実施例7) o-クレゾールノボラックエポキシアクリレート



$$a = 5 \sim 7$$

(実施例8) トリアロピレングリコールジアクリレート



(比較例4) テトラエチレングリコールジアクリレート



ヘキサンジオールジアクリレート



その他の架橋性オリゴマー、(メタ)アクリル酸エステル及び光重合開始剤の略号は第2表、第4表と同じである。

本発明の実施例7及び8は、比較例4及び5に比較して、紫外線硬化樹脂の酸価がいずれも1.5より低く、かつ硬化膜の軟化点も50℃より高いので、記録媒体の湿熱雰囲気下での耐久性試験は良好である。即ち、60℃、90%RH、1,000hr 経過後も媒体の反りはなく、記録膜のピンホール増加も認められない。

一方、比較例4は、紫外線硬化樹脂の酸価が3.1と高いので、60℃、90%RH、1,000hr 経過後には記録膜全面にピンホールが発生した。

また、比較例5は、市販の紫外線硬化樹脂を用いた例であるが、酸価が極めて高い上に、硬化膜の軟化点も室温以下と低いため、60℃、90%RH、1,000hr 経過後の媒体は、記録膜全面に無数のピンホール(さらに進行した一部は記録膜の消失となっている)と反りの増大のため実用に適さない。

第6表 実施例7、8及び比較例4、5

No.	架橋性オリゴマー			3官能以上の(メ タ) アクリレート		他(メタ) アクリレート		光重合 開始剤 (PHR)	酸 価 (KOH mg/g)	評 価		
	化 合 物	アクリル 基当り の分子量	(wt%)	化合物 (wt%)	化合物 (wt%)	(wt%)	硬化膜 の 軟化点 (℃)			媒体の耐久性 60℃, 90%RH, 1000hr		
										媒体の反り	記録膜のピン ホール増加	
実施例7	o-クレゾールホルミル ビスアクリレート	244	32	TMPTA	38	NPG-DA	30	D2.5	0.2	86	なし ○	なし ○
" 8	ビスフェノールA-エポキシ アクリレート	242	40	TMPTA	35	トリアロキシグリコール アクリレート	25	D3.0	0.7	121	なし ○	なし ○
比較例4	ビスフェノールA-エポキシ アクリレート	242	40	TMPTA	25	テトラエチングリコール アクリレート ヘキサオールジアクリ レート	25 10	D3.0	3.1	124	なし	全面多数
比較例5	VDAL-378 (大日精化工業製、紫外線硬化樹脂)								19.4	室温 以下	中 △	全面無数 (劣化大) ××

実施例9、10、比較例6、7

実施例4～6と同様にして、下記構成の光磁気記録媒体を作成した。

PC/In₃O₃(650Å)/TbFeCo(500Å)
/Ti(550Å)

第4表に示した実施例6に用いた本発明の紫外線硬化型樹脂からなる有機保護層4を、実施例1～3と同様に形成し、次いで紫外線照射により硬化させた。

引き続き、第7表に示した架橋性オリゴマー及び多官能アクリレートを含有する紫外線硬化樹脂を上記と同様にしてスピンコーターにより、ポリカーボネート(PC)基板1の記録膜3と反対側に、約10μmの厚さに塗布し、次いで紫外線照射により硬化させ本発明の紫外線硬化樹脂よりなる有機保護層6を設け、第3図の構成の媒体を得た。

得られた媒体につき次の試験を実施した。第7表にその結果を示す。なお、同表の架橋性オリゴマー等の名称等は前述した通りである。

(1) 有機保護層6の耐擦傷性

新東科学製HEIDON-14型表面測定器により、得られた媒体の有機保護層6の表面上でサファイア触針(0.05R)をその荷重を変えて走行させ、該表面にスクラッチが発生する時の荷重により評価した。

(2) 有機保護層6の透湿防止性

得られた媒体を、80℃、90%RH 雰囲気の恒温恒湿槽に放置し、1,000hr経過後の記録膜面のピンホール発生状況で評価した。

(3) 媒体の反り

有機保護層4及び6を設けた媒体、有機保護層6のない媒体につき、80℃、90%RH、1,000hr経過後の媒体反りから有機保護層の耐湿熱性を評価した。

硬化膜の軟化点については、実施例1～3と同様にして測定し、同じく第7表に示した。

第7表の実施例9及び10は、本発明による有機保護層6を有するため、これを設けない比較例6に比較し、スクラッチ発生時の荷重から見た耐擦傷性は大幅に改善されている。

また、80℃、90%RH の如き高温多湿下で1,000 hr経過後の記録膜についてもピンホール発生もなく良好である。

一方、比較例6は、有機保護層6がないため、かかる高温多湿下ではポリカーボネート基板1を通して湿気が記録膜3まで侵入し、ピンホールを発生させたと考えられる。

また、比較例7は、市販の紫外線硬化樹脂SD-17（大日本インキ化学工業製）を有機保護層6に用いた例であるが、SD-17の耐熱性が劣り、長時間に亘る高温多湿下では媒体反りが大きく実用に適さないといえる。

第7表 実施例9、10及び比較例6、7

架橋性オリゴマー				3官能以上の(メタ)アクリレート		他(メタ)アクリレート		光重合開始剤 (PHR)	評 価			
No.	化 合 物	770nm 基当り の分子量	(wt%)	化合物	(wt%)	化合物	(wt%)		硬化膜 の 軟化点 (℃)	多擦傷性 (スラット発生 時の荷重) (g)	80℃, 90%RH, 1,000hr 媒体の 反り	記録膜の ピンホール
実施例9	フェノール ノボラックエポ キシアクリレート	232	30	TMPTA	40	NPG-DA	30	D3.0	80	50	なし	なし
" 10	ビスフェノール -A-エーテル アクリレート	256	50	DPERA TMPTA	15 15	NPG-DA	20	D2.5	79	60	なし	なし
比較例6	(有機保護層6なし)								—	10 (PC面)	なし	全面に発生
" 7	SD-17 (大日本インキ化学工業製、紫外線硬化型樹脂)								室温 以下	40	大	僅かに発生

(発明の効果)

前述したところから明らかなように、本発明によれば、光磁気等の光記録媒体において、保護膜として、

(A) 架橋性オリゴマー

(B) 多官能の(メタ)アクリル酸エステル

(C) 光重合開始剤

から主として成り、

(1) 前記架橋性オリゴマーのアクリロイル基当りの分子量が少なくとも150であり、

(2) 3官能以上のアクリル酸エステル及び/またはメタアクリル酸エステルの含有量が少なくとも15重量%であり、

(3) 硬化膜の軟化点が50℃以上

であることを特徴とする紫外線硬化型樹脂からなる有機物保護層を用いれば、高温多湿雰囲気下においても長期耐久性(高接着性の維持、記録膜の安定性)の充分優れた光記録媒体が得られる。

さらに、前記有機保護層を、プラスチック基板の記録層と反対側に形成させた光記録媒体とする

ことにより、媒体の耐擦傷性を向上させるばかりでなく、高温多湿雰囲気下において、プラスチック基板側からの湿気(水分)の侵入を防止し、記録膜の長期安定化に大きく寄与する。

従って、本発明は上述した如く記録膜劣化が問題となるTbFeCo系合金あるいはNdDyFeCo系合金等で代表される希土類金属と遷移金属の合金膜からなる光磁気記録膜を用いる光磁気記録媒体において特に大きな効果を奏する。このように、本発明は光記録媒体、中でも光磁気記録媒体の耐久性向上に大きく寄与するものである。

4. 図面の簡単な説明

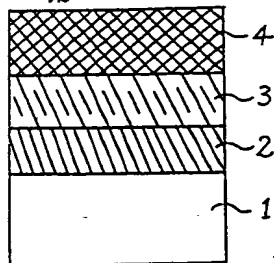
第1図は、本発明の基本構成例の積層構成の説明図であり、第2図、第3図、第4図は、その他の代表構成例の積層構成の説明図である。

1: 透明プラスチック基板、2: 誘電体層、3: 光磁気記録層、4, 6: 有機物保護層、5: 無機物保護層、7: 接着層。

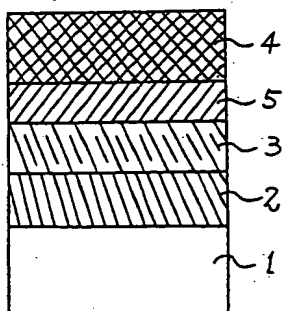
特許出願人 帝人株式会社
代理人 井理士 前田 純 博



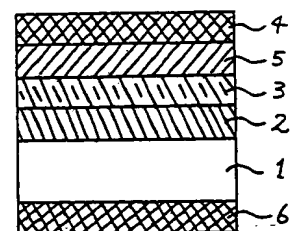
第1図



第2図



第3図



第4図

